

DEMANDE INTERNATIONALE DÉPOSÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C10L 1/32, B01F 5/10		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/34419
			(43) Date de publication internationale: 15 juin 2000 (15.06.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/03055 (22) Date de dépôt international: 8 décembre 1999 (08.12.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/15625 8 décembre 1998 (08.12.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ANTAR FRANCE [FR/FR]; 2, place de la Coupole, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MAGNIN, César [FR/FR]; 28, domaine de Sourzy, F-69700 Montagny (FR). PRUDHOMME, Jean-Bernard [FR/FR]; Au Godet, F-38540 Saint Just Chaleyssin (FR). SCHULZ, Philippe [FR/FR]; 15, avenue du 11 Novembre 1918, F-69110 Sainte Foy Lès Lyon (FR). (74) Mandataire: ROPITAL-BONVARLET, Claude; Cabinet Beau de Loménie, 51, avenue Jean Jaurès, B.P. 7073, F-69301 Lyon (FR).		(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale.	

(54) Title: METHOD FOR PREPARING AN EMULSIFIED FUEL AND IMPLEMENTING DEVICE

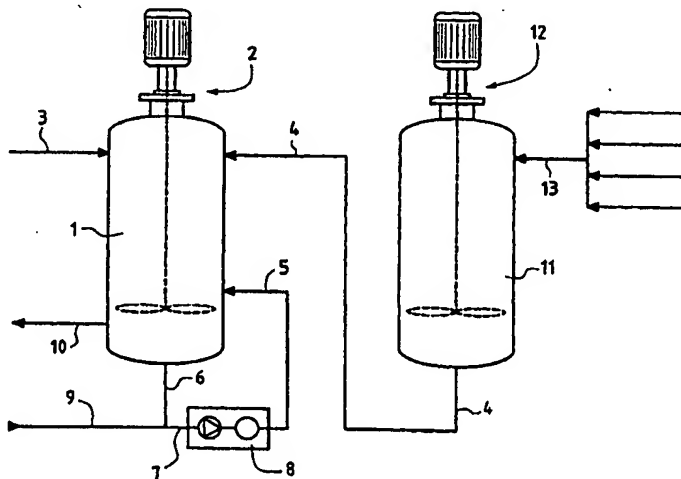
(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION D'UN COMBUSTIBLE EMULSIONNE ET SON DISPOSITIF DE MISE EN OEUVRE

(57) Abstract

The invention concerns a method for preparing an emulsified fuel, such as for example a water-in-diesel oil or a water-in-gasoline emulsion, to be used for powering spark ignition engines or in energy-producing appliances. The invention aims at enabling the production on an industrial scale of emulsions stable for at least four months, wherein the external phase is organic and the internal phase aqueous. Said aim is achieved by the inventive method which consists in mixing the organic phase, the aqueous phase and additives to homogenise into a volume V of liquid comprising the organic phase and the additives by circulating the latter at a homogenising capacity at a flow rate Qc such that the ratio $Qc/V \geq 100h^{-1}$, in circulating the homogenised liquid in an external branch loop comprising an emulsifier system with a flow rate Qcirc such that the ratio $V/Qcirc$ ranges between 0 and 2 h, and in supplying the branch loop with water upstream of the emulsifier system, until the desired characteristics of storage stability for the emulsion are obtained. The invention also concerns the device for implementing said method.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de préparation d'un combustible émulsionné, c'est-à-dire par exemple une émulsion eau dans gazole ou eau dans essence, utilisable pour l'alimentation des moteurs à explosion ou des appareils de production d'énergie. Le but visé par l'invention est de permettre la préparation à l'échelle industrielle d'émulsions stables au moins quatre mois, dans lesquelles la phase externe est organique et la phase interne est aqueuse. Ce but est atteint par le procédé selon l'invention qui consiste à mélanger la phase organique, la phase aqueuse et des additifs à homogénéiser un volume V de liquide comprenant la phase organique et les additifs par mise en circulation de celui-ci à l'intérieur de la capacité d'homogénéisation à un débit Qc tel que le rapport $Qc/V \geq 100h^{-1}$, à faire circuler le liquide homogénéisé dans une boucle de dérivation externe comprenant un système émulseur à un débit Qcirc tel que le rapport $V/Qcirc$ soit compris entre 0 et 2 h, et à alimenter en eau la boucle de dérivation en amont du système émulseur, jusqu'à obtenir les caractéristiques souhaitées de stabilité au stockage de l'émulsion. L'invention concerne également le dispositif de mise en oeuvre de ce procédé.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PROCEDE DE PREPARATION D'UN COMBUSTIBLE EMULSIONNE ET SON DISPOSITIF DE MISE EN OEUVRE

DOMAINE TECHNIQUE :

5

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un combustible émulsionné, c'est-à-dire un mélange émulsionné d'eau et d'au moins un composé organique, en vue de le distribuer comme les autres combustibles liquides, notamment les carburants pétroliers et les fuels domestiques. Dans ces combustibles, la phase organique est un produit pétrolier, une huile végétale ou animale ou tout autre combustible utilisé notamment dans les véhicules motorisés et les chaudières domestiques et plus généralement pour l'alimentation des moteurs à explosion ou autres et pour l'alimentation des appareils de production d'énergie. L'invention concerne également son dispositif de mise en oeuvre industrielle sous forme d'unités industrielles fixes ou transportables.

15

ART ANTERIEUR :

L'utilisation de combustible émulsionné est bien connu de l'homme du métier, mais difficilement mise en oeuvre du fait du manque de stabilité des émulsions combustibles utilisées. La stabilité au stockage de ces émulsions a fait l'objet d'une définition par la Direction des Hydrocarbures du ministère français de l'industrie. Selon cette administration, une émulsion eau dans gazole est considérée comme stable au stockage à température ambiante, si aucun déphasage n'est observé après au moins quatre mois.

25

Ainsi, les brevets DE 19 704 874, DD 216 863 et WO 95/33023 décrivent notamment des procédés et des dispositifs d'obtention d'émulsions combustibles embarquées à bord de véhicules terrestres, type Diesel. De tels combustibles sont obtenus par mélange des composants et mise en émulsion de ce mélange sur le véhicule lui-même. Les émulsions décrites sont des émulsions dans lesquelles la phase externe peut être aqueuse, celle-ci pouvant être ultérieurement inversée par dilution dans une phase organique, comme dans le brevet DE 19 704 874. L'émulsion décrite

30

dans le brevet WO 95/33023 contient moins de 20 % en volume d'eau, la phase aqueuse constituant la phase externe.

De même, dans la demande de brevet WO 92/11927, il s'agit de préparer une émulsion concentrée contenant de 40 à 80 % en volume d'eau, cette préparation
5 consistant à préparer séparément un mélange fuel/émulsifiant et un mélange eau/alcool, d'introduire ces deux mélanges à deux endroits distincts dans une boucle de circulation comprenant une pompe de mise en émulsion ayant également pour fonction de faire circuler l'ensemble dans la dite boucle. L'émulsion concentrée formée est recueillie à un autre niveau sur la boucle.

10 Dans la demande de brevet WO 95/27021, on revendique un combustible aqueux émulsionné, hydrocarbure dans l'eau contenant 20 à 80 % en volume d'eau, l'eau constituant la phase externe de l'émulsion, 2 à 20 % en volume d'un alcool, le complément étant formé d'hydrocarbures et d'un émulsifiant non ionique. Dans cette
15 demande l'hydrocarbure est de l'essence, du kérosène, des gasoils, des fuels synthétiques ou des dérivés d'huiles végétales ou animales. Cette demande revendique en outre un procédé de préparation en vrac de ce fuel émulsionné, stable au moins trois mois et constitué, d'une part, d'un mélange de l'hydrocarbure et de l'émulsifiant et, d'autre part, d'un mélange de l'eau et de l'alcool.

Dans aucune de ces demandes de brevet n'est décrite une méthode de
20 préparation industrielle de combustibles émulsionnés stables dans lesquels la phase externe de l'émulsion est constituée par la phase organique. Or, pour des raisons évidentes de compatibilité du combustible avec les équipements présents du réservoir au système d'introduction dans le moteur, on préfère utiliser un combustible dont la phase externe est identique à celle du combustible pour lesquels ces équipements ont
25 été dimensionnés. Dans le cas de carburants émulsionnés dont la phase externe est aqueuse, des phénomènes de corrosion des surfaces métalliques et/ou d'usure prématurée de matériaux élastomères peuvent survenir. En outre, la combustion d'une émulsion eau dans huile est améliorée par rapport à celle d'une émulsion huile dans
30 eau car la vaporisation brutale des gouttelettes d'eau, dispersées dans l'huile, améliore notablement la dispersion des hydrocarbures dans la chambre de combustion (SAE 89 0449 et SAE 92 0464 de M. Tsukuhara et coll., SAE 92 0198 de N. Sawa et Coll.).

La demanderesse a proposé dans la demande de brevet WO 97/34 969 un tel carburant.

La présente invention vise la préparation de tels combustibles émulsionnés dont la phase externe est un composé organique et qui puissent être stables pendant une période suffisamment longue, par exemple supérieure à 4 mois, pour permettre leur stockage en quantité industrielle et ultérieurement leur distribution comme les carburants ou les combustibles à la pompe.

DEFINITION DE L'INVENTION :

10

La présente invention a donc pour objet un procédé de préparation, à l'échelle industrielle, d'un combustible émulsionné eau/composé(s) organique(s), de phase externe organique, et contenant moins de 20 % en volume d'eau et au moins un additif nécessaire à former l'émulsion,

15

ce procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement :

△ 1 △ à introduire le(s) additif(s) dans une capacité équipée d'au moins un agitateur à débit axial de pompage contenant au moins le(s) composé(s) organique(s),

20

△ 2 △ à homogénéiser le volume V de liquide, composés organiques/additifs, obtenu à l'aide de l'agitateur, de telle sorte que le rapport Q_c/V , corresponde à

$$Q_c / V \geq 100 \text{ h}^{-1}$$

de préférence

$$Q_c / V \geq 250 \text{ h}^{-1}$$

et plus préférentiellement

$$1000 \text{ h}^{-1} \geq Q_c/V \geq 300 \text{ h}^{-1},$$

25

Q_c correspondant au débit de circulation du liquide à l'intérieur de la capacité.

△ 3 △ à faire circuler le liquide, homogénéisé au moyen de l'agitateur, dans la boucle de dérivation débouchant dans la capacité, et au travers d'au moins un système émulseur disposé sur ladite boucle à un débit tel que le rapport V/Q_{circ} corresponde à :

30

$$0 \text{ h} < V/Q_{\text{circ}} \leq 2 \text{ h}$$

de préférence

$$0 \text{ h} < V/Q_{\text{circ}} \leq 1,8 \text{ h}$$

et plus préférentiellement

$$0 \text{ h} < V/Q_{\text{circ}} \leq 1,5 \text{ h}.$$

avec Q_{circ} correspondant au débit du liquide dans la boucle de dérivation.

5

▲ 4 ▲ à alimenter la boucle de dérivation en amont du système émulseur, avec la phase aqueuse nécessaire à la formation de l'émulsion,

10

▲ 5 ▲ et enfin à maintenir l'homogénéisation dans la cuve, et la circulation du liquide dans la boucle de dérivation jusqu'à l'obtention des caractéristiques souhaitées de stabilité au stockage de l'émulsion.

Ce procédé de préparation de la présente invention permet la préparation d'émulsions de volume industriel, le rapport eau/liquide homogénéisé dans la capacité, étant ajusté au cours de la fabrication afin d'obtenir la teneur en eau désirée dans l'émulsion combustible finale.

Pour obtenir une émulsion de bonne qualité et stable avec le temps, les étapes de préparation du liquide homogénéisé, composé(s) organique/additifs, et d'émulsification du liquide avec l'eau sont très importantes voire primordiales. Ainsi, il sera possible au cours des étapes d'homogénéisation et d'émulsification de chauffer et de refroidir le liquide contenu dans la capacité d'homogénéisation.

MEILLEURE MANIERE DE REALISER L'INVENTION :

25 Suivant un mode préféré de mise en œuvre, le procédé selon l'invention comprend une étape 1p préalable à l'étape 1, au cours de laquelle on mélange les additifs nécessaires à l'émulsion avec au moins un solvant.

Le mélange d'additifs de l'étape 1p est avantageusement obtenu par dilution dans au moins un solvant des additifs en commençant par l'additif le plus visqueux et en terminant par l'additif le moins visqueux, chacune de ces dilutions étant conduite préférentiellement dans une capacité équipée d'au moins un agitateur à débit

30

axial de pompage pour une bonne homogénéité et éventuellement de moyens de chauffage et de refroidissement de sa capacité afin d'améliorer leur dilution et leur homogénéisation.

Au cours des étapes d'introduction et d'homogénéisation des additifs, et
5 des composés organiques dans la capacité d'homogénéisation, il est impératif que les additifs soient dispersés dans tout le volume de liquide obtenu de façon homogène, pour qu'au moment de l'ajout d'eau tous les additifs nécessaires à la formation de l'émulsion et à son maintien, soient présents en quantités suffisantes et identiques dans tout le composé organique. Il n'est pas exclu que des additifs propres à améliorer une
10 ou plusieurs propriétés requises du combustible selon l'invention soient introduits dans l'émulsion formée, soit dans la phase organique, soit dans la phase aqueuse.

Dans le cadre de la présente invention, le solvant utilisé dans l'étape 1p, est choisi dans le groupe comprenant au moins l'un des composés organiques utilisé pour former l'émulsion, un solvant de type alcool, cétone, ester ou éther, ou encore un
15 des additifs de l'émulsion dont les propriétés solvant vis-à-vis des autres additifs sont suffisantes.

Le (ou les) composé(s) organique(s) selon la présente invention est (sont) choisi(s) parmi les combustibles pétroliers, essences, gasoils, kérosènes, fuels domestiques, ces produits étant éventuellement additionnés de composés oxygénés de
20 type TAME (méthyltertioamyléther) ou MTBE (méthyltertiobutyléther) pour les essences, de type DME (diméthyléther), DMM (diméthoxyméthane), ou TEP (triéthoxypropane) pour les gazoles, ou d'huiles végétales ou animales, raffinées ou non, ou encore leurs dérivés estérifiés.

Suivant une caractéristique préférée de l'invention, le système émulseur
25 comprendra au moins un dispositif permettant la mise en circulation du liquide dans la boucle de dérivation.

La phase aqueuse est injectée dans le liquide homogénéisé, composé(s) organique(s)/additifs, à un débit Q_e proportionnel au débit Q_c de circulation du volume V de liquide dans ladite capacité, le rapport Q_e/Q_c variant de 0 à 1.

30 De préférence, le rapport Q_e/Q_c varie de 0,05 à 0,20.

Cette phase aqueuse peut également contenir des additifs spécifiques visant à éviter la contamination de l'eau comme les biocides ou encore des antigels surtout en hiver pour éviter la cristallisation de l'eau et la rupture de l'émulsion.

Le présent procédé est particulièrement adapté à la préparation de combustibles émulsionnés eau dans huile, notamment d'émulsions eau/gazole ou eau/essence pour combustion dans des moteurs à combustion interne installés sur des véhicules motorisés, notamment des véhicules à vocation urbaine pour lesquels une réduction des émissions polluantes à l'échappement par action immédiate sur le carburant est particulièrement souhaitable. De même, une utilisation d'un tel carburant peut être envisagée pour des applications ferroviaires ou marines ou encore dans des chaudières fixes ou moteurs Diesel de centrales thermiques.

Un deuxième objet de l'invention est le dispositif de mise en oeuvre du procédé caractérisé en ce qu'il comprend une capacité fermée (1) équipée d'un agitateur à débit axial (2) comprenant trois conduites d'arrivée de fluides (3) (4), et (5), respectivement pour le(s) composé(s) organique(s), les additifs et l'émulsion, une conduite de sortie de fluide (6), et éventuellement d'un système de chauffage et/ou de refroidissement, les conduites (5) et (6) étant raccordées à un conduit de circulation (7) définissant une boucle de dérivation, comprenant une conduite d'arrivée (9) de l'eau, un système émulseur (8) et enfin une conduite d'évacuation (10) du combustible émulsionné. Cette conduite (10) pourrait être placée soit sur la capacité (1) soit sur la boucle de dérivation (7), en amont ou en aval du système émulseur (8).

Dans le dispositif selon la présente invention, la conduite (4) permet l'injection du mélange d'additifs, initialement préparé et homogénéisé dans une seconde capacité (11) munie d'un agitateur à débit axial (12) pour assurer l'homogénéisation dudit mélange d'additifs, et comprenant des conduites d'arrivée (13) et de sortie (4) du mélange, et éventuellement un système de chauffage et/ou de refroidissement de ladite capacité (11). Il est possible d'utiliser tout type de calorifugeage, de chauffage et/ou de refroidissement adapté à une capacité de taille industrielle. Les conduites (3) et (4) pourraient être confondues en une seule pour l'entrée des composés organiques et/ou des additifs dans la capacité (1).

Dans les capacités (1) et (11) les agitateurs (2) et (12) doivent permettre une homogénéisation de tout le liquide contenu et favoriser la circulation du liquide dans la capacité, sans créer de gradient de cisaillement d'un point à l'autre c'est-à-dire en homogénéisant à taux de cisaillement défini et modulable. On choisira de
5 préférence comme agitateurs (2) et (12) des agitateurs à débit axial permettant une agitation longitudinale par rapport à l'axe de rotation et à capacité de pompage élevé.

Le système émulseur (8) selon la présente invention comprend au moins une pompe émulsionneuse et/ou un ou plusieurs mélangeurs dynamiques équipés de rotor/stator à entrefer étroit (fixe ou variable) et tournant à grande vitesse, c'est-à-dire
10 à plus de 2000 tours par minute.

En aval ou en amont de ce système émulseur ou en remplacement de celui-ci on peut disposer sur la boucle de dérivation (5, 6, 7), un ou plusieurs mélangeurs statiques et/ou un ou plusieurs autres émulseurs fonctionnant selon un mode mécanique, à l'aide d'ultra-sons et/ou de micro-ondes concourant à la formation
15 de l'émulsion.

Afin de favoriser la dispersion de gouttelettes d'eau dans l'huile, on peut adapter à la conduite d'injection d'eau au moins un système dispersant de gouttelettes comme par exemple une cartouche ou un distributeur en métal fritté ou en fibre inox comportant des pores très fins de un à plusieurs dizaines de microns.

20

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS :

La **Figure unique** annexée est un schéma simplifié d'un exemple du mode de réalisation préféré du dispositif de l'invention.

25 Dans la suite de la présente description, des exemples sont donnés pour illustrer les problèmes rencontrés et les contraintes de fabrication permettant d'obtenir des combustibles convenablement émulsionnés et stables, mais ne peuvent être utilisés pour en limiter la portée.

EXEMPLE I

Le présent exemple décrit la procédure suivie au laboratoire pour préparer une émulsion eau / gazole selon le procédé de l'invention.

5 Dans un bécher cylindrique de 1.5 litre, on verse 22,9 g du mélange d'additifs tel que décrit dans la demande WO 97/34969 puis 673,1 g de gazole répondant aux spécifications européennes de la norme EN 590. Dans un second bécher, on introduit 104 g d'eau.

10 On introduit dans le premier bécher une turbine Ultra-Turrax équipée d'un moteur T50 et d'un rotor-stator S50 N-G45FF, qu'on fait alors tourner au régime maximum, c'est-à-dire 10 000 tours par minute pour homogénéiser le mélange en quelques secondes. On introduit alors très rapidement l'eau du deuxième bécher dans le mélange agité, et on poursuit l'agitation pendant encore 5 minutes sans que la température de l'émulsion ainsi constituée n'excède 50 °C.

15 L'émulsion ainsi obtenue au laboratoire présente une stabilité au stockage à température ambiante comprise entre 15 et 25°C supérieure à quatre mois sans apparition de signes de démixtion ou de sédimentation.

EXEMPLE II

20

Le présent exemple a pour but de décrire les conditions optimales pour obtenir à l'échelle industrielle une émulsion aussi stable qu'au laboratoire selon l'exemple I.

25 Différentes émulsions ont été préparées dans une unité industrielle telle que décrite dans la figure unique. Leurs compositions sont identiques à celle décrite dans l'exemple I.

L'agitateur (2) est un agitateur MIXEL type MM multiétage équipé de mobiles tripales.

Deux systèmes émulseurs (8) ont été testés :

⇒ un broyeur finisseur BF 150, ci-après appelé A, vendu par Pierre GUERIN TECHNOLOGIES. Il s'agit d'un broyeur colloïdal avec rotor/stator et entrefer variable,

⇒ un homogénéiseur dynamique de type MS vendu par Silverson, ci-après appelé B, à entrefer fixe.

5

Dans le tableau I sont regroupées les caractéristiques de circulation des fluides à l'intérieur de la capacité (1) et dans la boucle de dérivation (7) retournant l'émulsion dans la capacité (1).

10

TABLEAU I

Fabrication	Système émulsifiant	Q_c/V (h ⁻¹) (capacité)	V/Q_{circ} (h) (boucle de dérivation)	Productivité (m ³ /h)	Stabilité au stockage (semaines)
1	B	250	0.5	7	18
2	B	0	0.5	0	< 1
3	B	250	1	2	17
4	B	850	0.25	10	24
5	B	50	0.5	0	17
6	B	850	2.2	0	< 1
7	A	340	1	4	21
8	A	250	1.4	1.5	20
9	A	0	1	0	< 1
10	A	110	1.4	0.5	20
11	A	50	1.4	0	< 1
12	A	340	2	0	< 1

Avec Q_c le débit de circulation à l'intérieur de la cuve, égale généralement

à :

$$Q_c = 1.5 N_{qp} \times N \times D^3 \times 60$$

N_{qp} étant le nombre de pompage, N la vitesse de rotation du mobile d'agitation de la cuve et D le diamètre de cette cuve.

Avec V le volume de liquide contenu dans la capacité (2) d'homogénéisation au cours de la fabrication de l'émulsion, et Q_{circ} le débit de liquide circulant en dehors de la capacité (1) en aval du système émulseur (8) dans la boucle de dérivation de la figure unique.

La signification de ces sigles est donnée dans les "Techniques de l'Ingénieur", A-5900 et A-5902 aux articles de M. Roustand et J.C Pharamond.

On constate d'après le tableau I que sans agitation dans la cuve, il n'est pas possible d'obtenir une émulsion stable. De plus, quelque soit le système émulseur utilisé, ce qui compte est que le rapport Q_c/V soit supérieur à 100 et que le temps de mise en émulsion ou de circulation hors de la capacité est inférieur à 1,5 heures pour améliorer la stabilité de l'émulsion et la productivité d'émulsion dans l'unité de fabrication industrielle.

REVENDICATIONS :

1 - Procédé de préparation, à l'échelle industrielle, d'un combustible émulsionné eau/composé(s) organique(s), de phase externe organique, et contenant moins de 20 % en volume d'eau, et au moins un additif nécessaire à former l'émulsion,

5 ce procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement :

△ 1 △ à introduire le(s) additif(s) dans une capacité équipée d'au moins un agitateur à débit axial de pompage contenant au moins le(s) composé(s) organique(s),

10 △ 2 △ à homogénéiser le volume V de liquide, composés organiques/additifs, obtenu à l'aide de l'agitateur, de telle sorte que le rapport Q_c/V , corresponde à

$$Q_c / V \geq 100 \text{ h}^{-1}$$

de préférence

$$Q_c / V \geq 250 \text{ h}^{-1}$$

et plus préférentiellement

$$1000 \text{ h}^{-1} \geq Q_c/V \geq 300 \text{ h}^{-1},$$

15 Q_c correspondant au débit de circulation du liquide à l'intérieur de la capacité.

△ 3 △ à faire circuler le liquide homogénéisé au moyen de l'agitateur, dans la boucle de dérivation débouchant dans la capacité, et au travers d'au moins un système émulseur
20 disposé sur ladite boucle, à un débit tel que le rapport V/Q_{circ} corresponde à :

$$0 \text{ h} < V/Q_{\text{circ}} \leq 2 \text{ h}$$

de préférence

$$0 \text{ h} < V/Q_{\text{circ}} \leq 1,8 \text{ h}$$

et plus préférentiellement

$$0 \text{ h} < V/Q_{\text{circ}} \leq 1,5 \text{ h}.$$

25 avec Q_{circ} correspondant au débit du liquide dans la boucle de dérivation.

△ 4 △ à alimenter la boucle de dérivation en amont du système émulseur, avec la phase aqueuse nécessaire à la formation de l'émulsion,

A 5 A

et enfin à maintenir l'homogénéisation dans la capacité, et la circulation du liquide dans la boucle de dérivation jusqu'à l'obtention des caractéristiques souhaitées de stabilité au stockage de l'émulsion.

5 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend une étape 1p préalable à l'étape 1, au cours de laquelle on dilue les additifs dans au moins un solvant, par ordre de viscosité décroissante des additifs, ces dilutions étant conduites dans une capacité équipée d'au moins un agitateur, de préférence, à débit axial de pompage, et éventuellement de moyens de chauffage et/ou de
10 refroidissement.

 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le solvant utilisé dans l'étape 1p est choisi dans le groupe constitué par le(s) composé(s) organique(s) servant à former l'émulsion, un solvant de type alcool, cétone, ester ou éther, ou encore un des additifs dont les propriétés solvant vis-à-vis des autres additifs
15 sont suffisantes.

 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le combustible organique est choisi parmi les combustibles pétroliers, essences, gasoils, kérosènes, fuels domestiques, ces produits étant éventuellement additionnés de composés oxygénés de type TAME (méthyltertioamyléther) ou MTBE
20 (méthyltertiobutyl éther) pour les essences, de type DME (diméthyléther), DMM (diméthoxyméthane) ou TEP (triéthoxypropane) pour les gazoles, ou d'huiles végétales ou animales, raffinées ou non, ou encore leurs dérivés esterifiés.

 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la phase aqueuse est injectée dans le liquide homogénéisé à un débit Q_e
25 proportionnel au débit Q_c de circulation de liquide, dans ladite capacité, le rapport Q_e / Q_c variant de 0 à 1.

 6 - Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que la phase aqueuse est injectée dans le liquide homogénéisé à un débit Q_e tel que Q_e / Q_c varie de 0,05 à 0,20.

30 7 - Dispositif de mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend une capacité fermée (1) équipée

d'un agitateur à débit axial (2) comprenant trois conduites d'arrivée de fluides (3), (4), et (5), respectivement pour les composés organiques, les additifs et l'émulsion, et une conduite de sortie de fluide (6), et éventuellement d'un système de chauffage et/ou de refroidissement, les conduites (5) et (6) étant raccordées à un conduit de circulation (7) définissant une boucle de dérivation, comprenant une conduite d'arrivée (9) de l'eau, un système émulseur (8) et enfin une conduite d'évacuation (10) du combustible émulsionné, disposée soit sur la capacité (1) soit, sur la boucle (5, 6, 7) en amont ou en aval du système émulseur (8).

8 - Dispositif selon la revendication 7, caractérisé en ce que la conduite (4) permet l'injection du mélange d'additifs, initialement préparé et homogénéisé dans une seconde capacité (11) munie d'un agitateur à débit axial (12) pour assurer l'homogénéisation dudit mélange d'additifs, et comprenant des conduites d'arrivée (13) et de sortie (4) du mélange, et éventuellement un système de chauffage et/ou de refroidissement de ladite capacité.

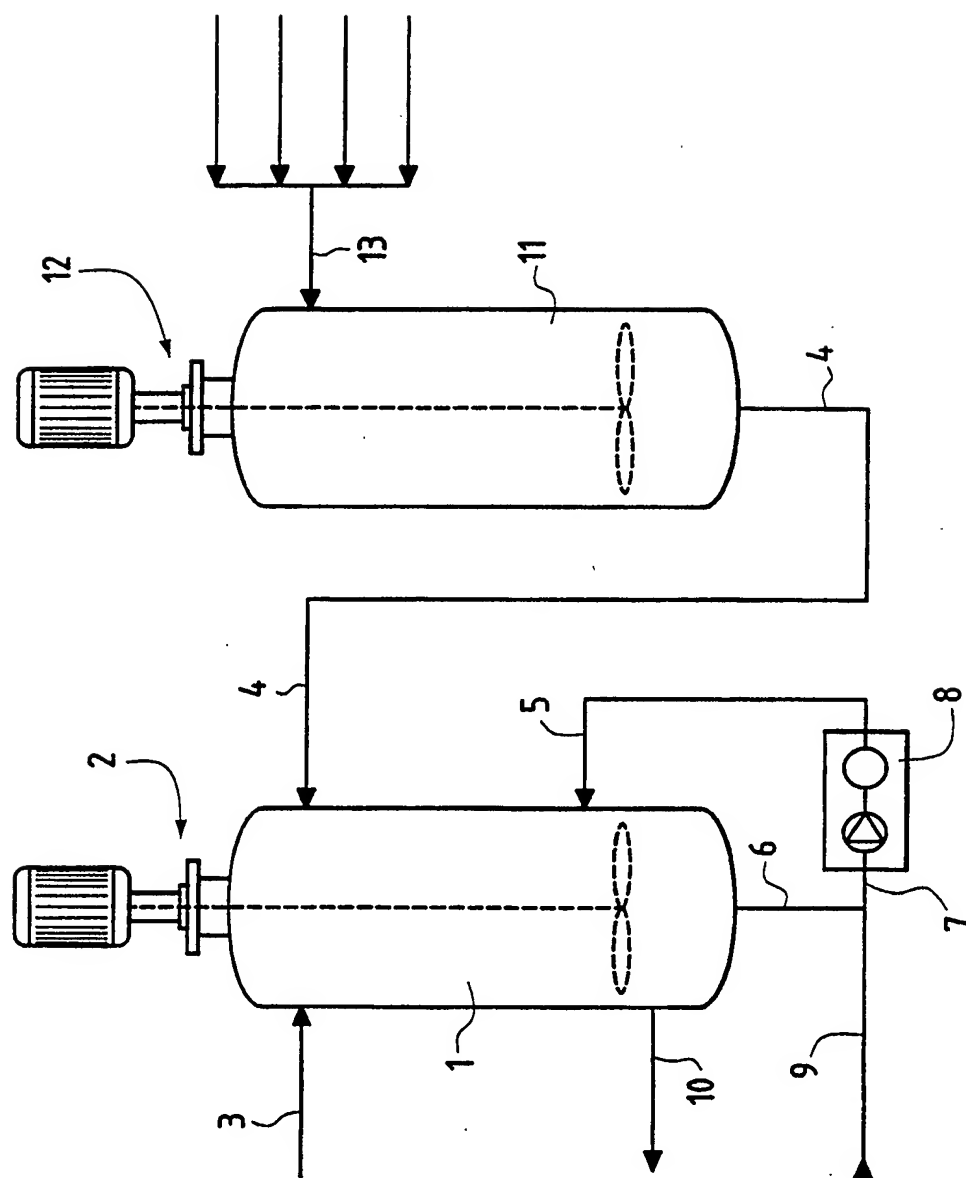
9 - Dispositif selon les revendications 7 et 8 caractérisé en ce que les capacités (1) et (11) sont équipées respectivement d'agitateurs (2) et (12) produisant une agitation longitudinale par rapport à leur axe de rotation générant un taux de cisaillement défini et modulable.

10 - Dispositif selon l'une quelconque des revendications 7 à 9 caractérisé en ce que le système émulseur (8) comprend au moins une pompe émulsionneuse et/ou éventuellement un ou plusieurs mélangeurs dynamiques équipés de rotor/stator à entrefer fixe ou variable, et tournant à grande vitesse, de préférence supérieur ou égal à 2000 t/min.

11 - Dispositif selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que en remplacement, en amont ou en aval du système émulseur, sont disposés un ou plusieurs mélangeurs statiques et/ou un ou plusieurs autre(s) émulseur(s) fonctionnant selon un mode mécanique(s), à l'aide d'ultra-sons et/ou à micro-ondes.

12 - Dispositif selon l'une quelconque des revendications 7 à 11 caractérisé en ce que la conduite d'injection d'eau dans la boucle (7) est équipé d'au moins un système dispersant de gouttelettes.

13 - Application du procédé selon les revendications 1 à 6 à la préparation de carburants émulsionnés eau dans huile, notamment d'émulsions eau dans gazole ou eau dans essence pour combustion dans des moteurs à combustion interne fixes ou transportés.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/03055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10L1/32 B01F5/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10L B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 34969 A (ECOTEC FRANCE ;HAUPAIS ALAIN (FR); SCHULZ PHILIPPE (FR); BROCHETTE) 25 September 1997 (1997-09-25) cited in the application ---	
A	WO 92 11927 A (H2OIL CORP) 23 July 1992 (1992-07-23) cited in the application ---	
A	US 4 117 550 A (FOLLAND ROY E ET AL) 26 September 1978 (1978-09-26) ---	
A	GB 441 537 A (LANCASTER PROCESSES INCORPORATION) 2 October 1935 (1935-10-02) -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 March 2000

Date of mailing of the international search report

28/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Herdt, 0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte. onal Application No

PCT/EP 99/03055

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9734969	A	25-09-1997	FR 2746106 A	19-09-1997
			AT 184639 T	15-10-1999
			AU 711348 B	14-10-1999
			AU 2296397 A	10-10-1997
			CA 2248631 A	25-09-1997
			CN 1216571 A	12-05-1999
			CZ 9802914 A	17-03-1999
			DE 69700529 D	21-10-1999
			EP 0888421 A	07-01-1999
			NO 984254 A	16-11-1998
			PL 328827 A	15-02-1999
WO 9211927	A	23-07-1992	AU 9174891 A	17-08-1992
US 4117550	A	26-09-1978	NONE	
GB 441537	A		NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem , Internationale No

PCT/FR 99/03055

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C10L1/32 F5/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C10L B01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 97 34969 A (ECOTEC FRANCE ;HAUPAIS ALAIN (FR); SCHULZ PHILIPPE (FR); BROCHETTE) 25 septembre 1997 (1997-09-25) cité dans la demande ---	
A	WO 92 11927 A (H2OIL CORP) 23 juillet 1992 (1992-07-23) cité dans la demande ---	
A	US 4 117 550 A (FOLLAND ROY E ET AL) 26 septembre 1978 (1978-09-26) ---	
A	GB 441 537 A (LANCASTER PROCESSES INCORPORATION) 2 octobre 1935 (1935-10-02) -----	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 mars 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/03/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De Herdt, 0

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 99/03055

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9734969 A	25-09-1997	FR 2746106 A AT 184639 T AU 711348 B AU 2296397 A CA 2248631 A CN 1216571 A CZ 9802914 A DE 69700529 D EP 0888421 A NO 984254 A PL 328827 A	19-09-1997 15-10-1999 14-10-1999 10-10-1997 25-09-1997 12-05-1999 17-03-1999 21-10-1999 07-01-1999 16-11-1998 15-02-1999
WO 9211927 A	23-07-1992	AU 9174891 A	17-08-1992
US 4117550 A	26-09-1978	AUCUN	
GB 441537 A		AUCUN	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.